

2、W1564-03

MODIFIED POLYESTER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: JP2002030207
Publication date: 2002-01-31
Inventor: TAKASE TORU
Applicant: TEIJIN LTD
Classification:
- international: C08L67/02; B29B7/48; B29B7/84; B29B7/94; C08K5/42
- european:
Application number: JP20000218818 20000719
Priority number(s):

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002030207**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a modified polyester composition having a high thermal shrinkage and improved hue and giving a shrunk product having an excellent softness and hydrophilic properties such as antistaticity and antifouling property.

SOLUTION: A vented twin-screw extruder is charged with a copolyester copolymerized with a polyoxyalkylene polyether having an average molecular weight of ≥ 400 and $< 4,000$ and a polytrimethylene terephthalate and then charged with one or more compounds selected from alkylbenzene sulfonic acid salt compounds and alkylsulfonic acid salt compounds in a state dissolved or dispersed in water or in an organic solvent having a boiling point of 40-210 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-30207
(P2002-30207A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 2 0 1
B 2 9 B 7/48		B 2 9 B 7/48	4 J 0 0 2
	7/84		
	7/94		
C 0 8 K 5/42		C 0 8 K 5/42	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-218818 (P2000-218818)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成12年7月19日 (2000.7.19)	(72) 発明者	高瀬 透 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内
		(74) 代理人	100077263 弁理士 前田 純博
		Fターム (参考)	4F201 AA24E AM28 BA01 BC01 BC03 BC33 BK02 BK13 BK27 BK36 BK42 BK49 BN18 BN39 BQ11 BQ50 BQ57 4J002 CF051 CF102 EV236 FD108 GK01

(54) 【発明の名称】 改質ポリエステル組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い熱収縮性と収縮後の柔軟性及び制電、防汚等の親水性能を有し、且つ色相の改善された改質ポリエステル組成物を提供すること。

【解決手段】 ベント付き2軸押出機に、平均分子量が400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルを共重合した共重合ポリエステルと、ポリトリメチレンテレフタレートとを添加し、次いでアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物を水又は沸点が40～210℃の有機溶媒に溶解又は分散させてから添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共重合ポリトリメチレンテレフタレートからなる改質ポリエステル組成物であって、平均分子量が400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルが該ポリトリメチレンテレフタレートの全重量を基準として0.5～9%共重合され、かつアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及び／又はアルキルスルホン酸塩化合物を、該ポリエーテルを基準として0.1～5%の範囲で含有し、さらに下記(a)～(d)の各要件を同時に満足することを特徴とする、改質ポリエステル組成物。

(a) 組成物の全重量を基準として、該組成物中のアクロレインが10ppm未満であること。

(b) 得られる組成物のカラーL値が75以上であること。

(c) 環状オリゴマー量が0.3%未満であること。

(d) 示差熱分析計に空気雰囲気下210℃で保持したときポリエーテル化合物の酸化焼失に由来する発熱ピークが観測されるまでの時間T(誘導発熱時間)が100分以上であること。

【請求項2】 ベント付き2軸押出機に、平均分子量が400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルを5～40重量%共重合したポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートのいずれかの共重合ポリエステルと、ポリトリメチレンテレフタレートとを、最終的に得られるポリトリメチレンテレフタレートを基準として該ポリエーテルの共重合割合が0.5～9重量%の範囲となるように調整して添加し、次いでアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物を水又は沸点が40～210℃の有機溶媒に溶解又は分散させてから、該ポリエーテルを基準として0.1～5重量%の範囲となるように添加することを特徴とする、改質ポリエステルの製造方法。

【請求項3】 アルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキルスルホン酸塩化合物化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物を、水又は沸点が40～210℃の有機溶媒に、該有機溶媒の重量を基準として濃度5～50%の溶液又は分散液としてから添加する、請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 少なくともポリトリメチレンテレフタレートが熔融状態にあるときに不活性ガスを添加しつつ、該ポリトリメチレンテレフタレートとポリエーテル化合物を共重合させたポリトリメチレンテレフタレートのいずれもが熔融状態にあるときに減圧下で熔融混練する、請求項2記載の製造方法。

【請求項5】 ベント付き2軸押出機として、少なくとも1組以上のニーディングディスクを有する2軸押出機を用いる、請求項2記載の製造方法。

【請求項6】 ベント付き2軸押出機として、少なくとも1組以上のローターディスクを有する2軸押出機を用いる、請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は改質ポリエステル組成物及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、高い収縮性やソフトな風合及び制電性、防汚性等の親水性能を併せ持ち、添加剤の熱劣化が抑制され、白度に優れ、アクロレインや環状オリゴマーの生成が抑制された結果、製糸性にも優れたポリトリメチレンテレフタレート組成物及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリトリメチレンテレフタレートは、低弾性率(ソフトな風合い)、優れた弾性回復性、易染性といったポリアミドに類似した性質と、耐光性、熱セット性、寸法安定性といったポリエチレンテレフタレートに類似した性能を併せ持つ画期的なポリマーであり、その特徴を活かしてカーペット、ブラシ、テニスラケット等に応用されている(特開平9-3724号公報、特開平8-173244号公報、特開平5-262862号公報)。

【0003】そのため近年、ポリトリメチレンテレフタレートにさらに優れた機能を付与する研究が盛んに行われているものの、これらのポリアルキレングリコールは、ポリエステルに単に含有されているにすぎず、洗濯等に対する耐久性には限界があるのが実情であり、この点から親水性添加剤を共重合させる必要があった。

【0004】該共重合の例としては、ポリトリメチレンテレフタレートにポリアルキレングリコールを共重合し、これを熔融紡糸することで、例えばポリトリメチレンテレフタレート繊維より低温での染色性を付与したポリトリメチレンテレフタレート繊維が得られることがすでに知られている(特開平11-172525号)。

【0005】しかしながら、ポリトリメチレンテレフタレートにポリオキシアルキレン系ポリオールを共重合する場合、ポリオキシアルキレン系ポリオールの熱安定性が悪く、熔融粘度の上昇がおそく、重合中に黄色味を帯びることがあった。黄色くなったポリマーで繊維を作ると、淡色に染めた場合発色が悪くなる、など実用上問題であった。

【0006】また熱履歴の長いポリマーは、昇華性のある環状オリゴマーを多量に含有し、製糸化工程でパフォーマンスを低下させる原因となったり、発生したオリゴマーが熱劣化を起こしやすく、収縮性能や収縮後の柔軟性に十分に発現させるにいたらなかったりするため、さらなる改良を求められていた。

【0007】さらに、熱劣化の過程では、ポリトリメチレンテレフタレートに特有の問題であるアクロレインの発生が起こることがわかった。アクロレインは催涙性が

高く、有害であり、これを完全に除去するには多大な設備投資が必要であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、高い熱収縮性と収縮後の柔軟性及び制電、防汚等の親水性能を有し、且つ色相の改善された改質ポリエステル組成物を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、上記の改質ポリエステル組成物の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、ポリトリメチレンテレフタレートにポリオキシアルキレン系ポリエーテル化合物を添加して共重合する方法を公知のバッチ重合、連続重合で詳細に検討したが、これらの方法では課題はかならずしも解決できなかった。

【0010】そこで高い攪拌効率を有する押出機中へポリトリメチレンテレフタレートとポリエポキシアルキレン系ポリエーテルを共重合したポリエステルとを供給・熔融混練し、極めて短い反応時間に再分配反応を進めるとともに、且つ特定の方法でスルホン酸化合物を添加すると、耐熱性に優れた改質ポリトリメチレンテレフタレート組成物を製造できる可能性を見出し、さらに鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち本発明の目的は、共重合ポリトリメチレンテレフタレートからなる改質ポリエステル組成物であって、平均分子量が400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルが該ポリトリメチレンテレフタレートの全重量を基準として0.5～9%共重合され、かつアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及び／又はアルキルスルホン酸塩化合物を、該ポリエーテルを基準として0.1～5%の範囲で含有し、さらに下記(a)～(d)の各要件を同時に満足することの特徴とする、改質ポリエステル組成物によって達成することができる。

(a) 組成物の全重量を基準として、該組成物中のアクロレインが10ppm未満であること。

(b) 得られる組成物のカラーL値が75以上であること。

(c) 環状オリゴマー量が0.3%未満であること。

(d) 示差熱分析計に空気雰囲気下210℃で保持したときポリエーテル化合物の酸化焼失に由来する発熱ピークが観測されるまでの時間T(誘導発熱時間)が100分以上であること。

【0012】さらに、本発明の他の目的は、ベント付き2軸押出機に、平均分子量が400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルを5～40重量%共重合したポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートのいずれかの共重合ポリエステルと、ポリトリメチレンテ

レフタレートとを、最終的に得られるポリトリメチレンテレフタレートを基準として該ポリエーテルの共重合割合が0.5～9重量%の範囲となるように調整して添加し、次いでアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物を水又は沸点が40～210℃の有機溶媒に溶解又は分散させてから、該ポリエーテルを基準として0.1～5重量%の範囲となるように添加することを特徴とする、改質ポリエステル組成物の製造方法により達成することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリトリメチレンテレフタレートとは、1,3-プロパンジオールとテレフタル酸との、あるいは1,3-プロパンジオールとテレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸低級エステルとの重縮合物から実質的に成る。ここで「実質的に」とは、該ポリトリメチレンテレフタレートにエステル結合性モノマーが全トリメチレンテレフタレート単位を基準として5mol%以下であれば共重合していてもよいことを示す。

【0014】このようなモノマーとしては、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、スルホイソフタル酸テトラブチルホスホニウム塩、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸、ドデカン二酸、シクロヘキサジカルボン酸、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリメチレングリコールダイマー等のうちから一種又はそれ以上の組み合わせが例示される。

【0015】本発明においては、該ポリトリメチレンテレフタレートの極限粘度は0.4～2.0であることが好ましく、さらに、0.5～1.5であることが好ましく、特に、0.6～1.2の範囲にあることが好ましい。この範囲にある時には、強度、紡糸性に優れた繊維を得ることができる。

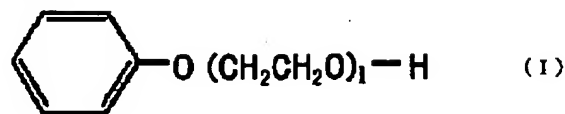
【0016】また、ポリトリメチレンテレフタレートには各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤等を共重合、又は混合してもよく、ポリオキシアルキレン系ポリエーテルの耐熱安定性を向上させることもできるので、好ましいことが多い。

【0017】本発明におけるポリエステルは、平均分子量400以上4000未満のポリオキシアルキレン系ポリエーテルを共重合していることが必要である。ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとは、ポリアルキレングリコール及びそのエステル基形成性誘導体である化合物群の少なくとも一種の化合物を指す。平均分子量が400未満であると制電性、防汚性が不十分となり、400

0以上のものは繊維の着色、紡糸性の低下が起こる。ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとしては、繰り返し単位の骨格構造がオキシエチレン単位からなるものが好ましい。なお、オキシエチレン単位から成る親水側鎖がグラフトされていても、片末端が封鎖されていても一向に構わない。このような、ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコールや下記式(I)に示すポリオキシエチレンモノフェニルエーテル、下記式(I I)に示す化合物等が例示される。

【0018】

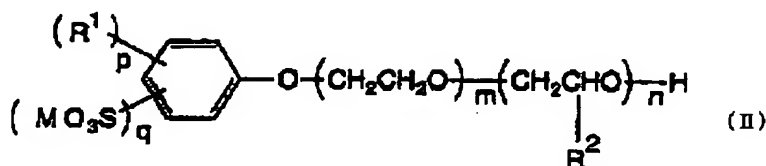
【化1】



(式中、1は7～80の整数。)

【0019】

【化2】



(式中、R¹は、分子内で互いに同一又は異なる炭素数1～25の炭化水素基であって、少なくとも1つのR¹は炭素数6以上の炭化水素基、R²は分子内で互いに同一又は異なる炭素数1～21の炭化水素基、pは0～5の整数、qは0～5の整数であって、p及びqは(p+q) ≤ 5、mは7～80の整数、nは0～50の整数であって(m+n)は7～80の整数、Mは水素原子、1価の金属又は第4級ホスホニウム塩。)

【0020】前記式(I I)において、Mは水素原子、1価の金属又は第4級ホスホニウム塩を表わす。この1価の金属としてはNa、Li、K、Ca、Mg及びAl等を挙げることができるが、特にNa、K、Li及びCaを用いることが好ましい。Mが第4級ホスホニウム塩の場合、その塩は式-PR³R⁴R⁵R⁶で表わされる。このR³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ同一又は異なり、炭素数1～25のアルキル基又はアリール基である。

【0021】R¹は分子内で独立に同一又は異なる炭素数1～25の炭化水素基であり、且つ少なくとも一つは炭素数6以上の炭化水素基である。炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、中でも炭素数6～14のアルキル基が好ましい。R²は炭素数1～21の炭化水素基である。炭化水素基としてはアルキル基でもアリール基でもよく、さらに2種以上の併用であってもよいが、アルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基、ヘンイコサン基等を挙げることができる。pは0～5の整数、qは0～5の整数であり、p及びqは(p+q) ≤ 5を満たす。pは0、1又は2が好ましく、qは0、1又は2が好ましい。また、スルホン酸基とR¹基のフェノキシ基上における置換位置はいずれの部位でもよい。

【0022】上記式(I)において、m及びnは、それぞれポリエーテル中の単位-CH₂CH₂O-及び単位-CH₂CH(R²)O-の数を表し、mは7～80の整数、nは0～50の整数であり、(m+n)は7～80の整数であるのが好ましい。ポリエーテルの各単位は互いに任意の配列を取ることができ、ブロック共重合、ランダム

共重合あるいはこれらの組み合わせであってもよい。該化合物の好ましい1例としてポリオキシエチレンモノナトリウムスルホフェニルエーテルを挙げることができる。

【0023】なお、ポリオキシアルキレン系ポリエーテル化合物は、単独で共重合させていても複数の成分を用いてもよい。

【0024】本発明における改質ポリエステル組成物は、アルキルベンゼンスルホン酸塩化合物又はアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物を含有する組成物である。塩としては、Na、Li、Kなどの1価金属とすることが好ましく、なかでもNa塩が安価なため、工業的価値が高い。

【0025】アルキル基としては、直鎖アルキル基、分岐アルキル基等から任意に選択することができるが好ましい範囲としては、炭素数6～20の範囲のアルキル基である。例示すればヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられるが、これに限定するものではない。尚、アルキルベンゼンスルホン酸及びアルキルスルホン酸化合物はそのうちの一種を用いても複数の併用してもよい。

【0026】上記したアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれた少なくとも一種の化合物は、ポリオキシアルキレン系ポリエーテル化合物に対して0.1～5重量%の範囲となるように含有する。0.1%未満であると、良好な制電性、防汚性が得られない。また、5%を越えるとオリゴマーの飛散やアクロレインの生成が大きくなり好ましく

ない。

【0027】本発明におけるポリエステル組成物は、組成物の全重量に含有されるアクロレインが10ppm未満である。10ppmを越えると混練押出機より発生するアクロレイン量が閾値を越え、作業環境に問題を生ずるほか繊維に成形する際や後加工においてアクロレインが発生し、好ましくない。

【0028】本発明により得られるポリエステル組成物は、耐熱劣化性に優れ、高い白度を有する。本発明によるポリエステル組成物のカラーL値は75以上である。75未満であると、得られる繊維の色相、風合いが不十分となる。

【0029】また本発明により得られるポリエステルは環状オリゴマーの含有量が0.3%未満である。環状オリゴマー量が0.3%を越えると紡糸時に口金周りに発生する昇華異物量が多くなり、製糸性が悪化する。

【0030】本発明における組成物の特徴のひとつは、熱履歴が短く、環状オリゴマー量が少ないことにより共重合型剤の熱安定性に優れる点にその特徴がある。示差熱分析計に空気雰囲気下210℃で保持したときポリエーテル化合物の酸化焼失に由来する発熱ピークが観測されるまでの時間T（誘導発熱時間）が100分以上であることが必要である。100分以下であると繊維等に成形した場合に剤の熱劣化が大きく十分な制電性、防汚性等の親水性能を得ることができない。

【0031】本発明における改質ポリエステルを製造するには、ベント付き2軸押出機を用いて、ポリトリメチレンテレフタレートと、平均分子量が400以上4000未満であるポリオキシアルキレン系ポリエーテルを5〜40重量%共重合したポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの群からなる少なくとも一種の共重合ポリエステルとを熔融混練し、最終的に得られるポリエステルにおいてポリエーテル化合物がトリメチレンテレフタレートの重量に対して0.5〜9%の範囲になるように、別々に、あるいは予め混合して押出機に投入し、押出機中で再分配反応させればよい。

【0032】ベント付き2軸押出機への原料投入方法としては、ポリトリメチレンテレフタレートと、平均分子量が400以上4000未満であるポリオキシアルキレン系ポリエーテルを5〜40重量%共重合したポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの群からなる少なくとも一種の共重合ポリエステルとの両者をそれぞれチップ化及びフレーク化して別々に、あるいは予め混合してもよく、いずれかを熔融した状態で他方を添加してもよく、両者を熔融した状態で混合させてもよい。

【0033】本発明においてはさらに、アルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物を水又は沸点

が40℃以上210℃未満の有機溶媒に溶解又は分散して添加する。

【0034】このような溶媒の例としてはメタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素化合物、その他エステル類、ケトン類、アミン類などがあるが、特に制限されるものではなく、さらに、これらの混合物でも一向に構わない。この場合、沸点が40℃未満の溶媒又分散媒は蒸気圧が高く、取り扱い上、また安全上好ましくなく、沸点が210℃を越えると溶媒の溜去が困難となるので好ましくない。なかでもハンドリング性、安全性の両面から水を溶媒とすることが望ましい。

【0035】ここで、溶液又は分散媒において、その濃度は任意であるが、好ましくは1〜30%、さらに好ましくは5〜10%であり、この範囲内に有るときには、系を溶媒又は分散媒でシールすることができるので、系内への酸素混入が抑止され、酸化分解による劣化がさらに抑制される。

【0036】また、原料の添加に際し、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤等を別途、あるいは同時に添加してもよい。

【0037】本発明の製造方法において用いる、ベント付き押出機とは、不活性ガスの投入、ガスの排出、真空吸引が可能であるベント機能を有する押出機である。押出機機能に特に制限はないが、混練性能が高く、短時間に反応が完結できるため、2軸スクリー型押出機を用いることが好ましい。また、不活性ガスの添加や真空保持が可能であるようベント機能を2箇所以上有する押出機であることが好ましい。

【0038】また本発明の製造方法においては、その混練性能を高めるために少なくとも1組のニーディングディスクが装着されていることが好ましい。ニーディングディスクとは、略楕円形のディスクを数枚、一定の位相でずらしながら組み合わせた混練用のスクリーセグメントであり、スクリーの回転にともなってポリエステルの混合物を細いクリアランスへ通すことで極めて高い剪断力を付与することができ、この結果として再分配反応が促進される。一方、ローターディスクとは、多角形のディスクであり、その稜線を一定の角度でねじってあるスクリーセグメントであり、クリアランスがセグメントの全位置で言っているである特徴がある。スクリー軸に対する稜線のねじりの向きに順送りと逆送りのセグメントがあり、これらを組み合わせることで、高い剪断力を均質に付与することができ、剪断によるポリエステルの劣化を抑制しつつ、再分配反応を進めることが可能となる。

【0039】ニーディングセグメントあるいはローターディスクは、所望の再分配反応及びポリエステル固有粘度等の物性目標により、適切に選ぶことができ、その範

囲に特に制限はないが、装着数を、ディスク又はセグメント長(L)及びスクリー径(D)の比 L/D であらわせば、ニーディングディスク及びローターディスクの装着量はそれぞれ、 $L/D=1\sim30$ の範囲が好ましく、より好ましくは $L/D=2\sim20$ の範囲である。 L/D が1より小さいと混練効果に乏しく、再分配反応の促進効果があらわれず、高収縮性が十分に発現し難い。また L/D が30を超えると過剰な剪断を付与するため、ポリエステルが熱劣化を起し、色相の悪化や収縮時の柔軟性が得がなくなる。

【0040】押出機の温度は用いるポリマーの融点より $10\sim40^{\circ}\text{C}$ 高い温度、好ましくは用いるポリマーの融点より $20\sim40^{\circ}\text{C}$ 高い温度である。

【0041】本発明においてはアルキルベンゼンスルホン酸塩化合物及びアルキルスルホン酸塩化合物の群から選ばれる少なくとも一種の化合物を水又は沸点が 40°C 以上 210°C 未満の有機溶媒に溶解又は分散して添加した後の段階で、押出機のベント孔の少なくとも一箇所は、真空ポンプ又はスチームエジェクターを用いて減圧下にするべきであり、通常は 10 kPa 以下、好ましくは 5 kPa 以下、さらに好ましくは 1 kPa 以下であり、重縮合反応の進行と共に生成する水、メタノール等のアルコール、あるいは極少量生成する副反応物であるアリルアルコール、アクロレイン等を留去することが好ましい。反応時間は $1\sim60$ 分、特に $5\sim30$ 分であることが好ましい。通常重縮合反応は $90\sim250$ 分程度掛かるが、本発明を用いることでこのような短い反応時間で反応を完結することができる。その結果、副生成物を激減させ、同時に色相の改善されたポリマーを得ることができるのである。押出機のスクリーの回転数は、 $20\sim500\text{ rpm}$ が望ましく、好ましくは $50\sim300\text{ rpm}$ である。2軸押出機を用いる場合、2軸の回転方向は同一でも逆方向でもよいが、同一方向の回転が熱劣化を抑える観点から好ましい。

【0042】本発明の製造方法においては、少なくともポリメチレンテレフタレートが熔融状態にあるときに不活性ガスを添加するとさらに好ましい。不活性ガスの添加方法は、1箇所からでも複数からでもよい。また不活性ガスとしては窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス等を挙げることができ、2種以上を併用してもよいが、経済性の点から窒素ガスを用いることが好ましい。不活性ガスの添加量は特に制限されないが、製造量に対する不活性ガスの添加量は不活性ガスの 27°C 、大気圧下における体積としては $0.001\sim100$ 体積倍程度が好ましい。この方法によってオリゴマーの生成が抑制され、既存オリゴマーの除去が促進される結果、熱劣化に優れ、収縮時の柔軟性を損なうことなく、色相の改善されたポリエステルを得ることができる。好ましいオリゴマー量は全ポリエステルに対して $1\text{ wt}\%$ 未満である。さらに不活性ガスを流すことによ

り、オープンベント孔での昇華物の堆積が解消されるため、製造プロセスの運転安定性も向上する。

【0043】押出機から出たポリマーは、水冷バス等の冷却工程を受け、チップカッターを用いてチップ化されるか、あるいは、そのまま紡糸機に繋いでよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。尚、実施例中の主な測定値は以下の方法に従って求めた。

【0045】(1) 極限粘度： 35°C のo-クロロフェノール中、常法に従って求めた。

【0046】(2) アクロレイン含有量：試料を凍結粉砕し、ヘッドスペースガスクロマトグラフ(日立製HS-GC)を用いて求めた。

【0047】(3) 色相：試料チップ 100 g を容器に取り、ミノルタ(株)社製「CHROMOMETER CR-200」を用いてカラーL値を求めた。

【0048】(4) 環状オリゴマー含有量：試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム(1:1 v/v)に溶解し、tosho TSK-GELカラムを装着したWaters社製高速液体クロマトグラフで分析した。

【0049】(5) ポリオキシアルキレン系ポリエーテルの耐酸化劣化性：延伸糸試料を 10 mg 秤量し、示差熱分析計(DSC)(リガク社製)を用いて空気雰囲気下 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 190°C まで、次いで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 210°C まで昇温した。その後、同温度で保持し、ポリアルキレングリコールの酸化焼失に由来する発熱ピークが観測されるまでの時間(発熱誘導時間)を測定し、耐酸化劣化性とした。値が大きい方が良好な耐熱安定性を示す。

【0050】(6) 引張強度、引張伸度：JIS L1070に記載された方法に準拠して求めた。

【0051】(7) 乾熱処理、乾熱収縮率、乾熱後引張強度保持率、引張伸度保持率： 150°C に昇温した乾燥機中、 20 cm 長の試験糸を吊るして 10 分間保持した。該乾熱処理前後の試験紙の長さを測定して乾熱収縮率を求めた。また、乾熱処理前後の試験糸の引張強度、引張伸度を測定し、引張強度保持率及び引張伸度保持率とした。

【0052】(8) 摩擦帯電圧：洗濯処理家庭用洗濯機に液温 25°C 家庭用洗剤0.2%液を入れ、浴比が1対30になるように試料及び負荷布を投入し洗濯した。50分間処理した後、運転を止め、試料及び負荷布を脱水機で脱水し、次いでオーバーフロー水洗を15分行い脱水した。上記洗濯をLL5とした。LL5の試料をJIS L-10948、2B法に従って摩擦帯電圧を求めた。なお、 1.5 kV 以下であれば制電効果は十分と判断される。

【0053】(9)防汚性の評価：試料を上記摩擦帯電電圧の項と同様にLL5に調製した。モーターオイル9.3%、C重油0.6%、カーボンブラック0.1%の組成からなる人工汚れ液にホルダーに挟んだ10cm×13cmの織物を浸漬させ汚れを付与した。その後、試料を汚紙の間に挟んで余分の汚染液を除き、乾燥機中60℃で8時間静置した。この汚染処理した試料を家庭洗濯機でマルセル石鹼を2g/リットル含む15℃の水中で20分間洗濯した。汚染前後の色差 ΔE^* （ハンター法の L^* 、 a^* 、 b^* 表示による座標距離）をミノルタ社製カラーマシンの測定算出し、防汚性を評価した。 ΔE^* が小さい方が良好なソイルリリース性を示し、15以下であれば防汚効果は十分と判断される。

【0054】[実施例1]テレフタル酸ジメチル180部、1,3-プロパンジオール120部、平均分子量2500のポリオキシエチレンモノフェニルエーテル20部、チタンテトラブトキシド0.2部を、攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けたエステル交換反応器に仕込み、140℃から徐々に升温し、生成するメタノールを系外に留出させながらエステル交換反応させた。220℃でエステル交換反応を終了させた。得られた反応生成物を攪拌機及びジオール留出コンデンサーを設けた別の真空反応器へ移し、210℃から260℃まで温度を上げながら、75Paの減圧下、重合時間30分で極限粘度0.3のポリエステルに対してオキシエチレンエーテルを10重量%共重合したポリトリメチレンテレフタレートを得た。

【0055】重量フィーダーを2つ備えた2軸押出機を用いて、極限粘度0.9のポリトリメチレンテレフタレートを重量フィーダーで計量し、チップ投入口から下流へ向けてオープンベントを2箇所、真空ベント2箇所を備え、かつニーディングディスクを L/D 換算で5、ローターディスクを L/D 換算で5を有する同方向型二軸押出機オープンベントへ供給し、265℃で熔融させ、その中にプレポリマーをもう一つの重量フィーダーから押出機に供給した。供給は、最終ポリマー中のポリオキシエチレンモノフェニルエーテルの共重合量が5%になるように設定した。供給された2種類のポリマーには熔融部でポリエステル総重量に対して、27℃、大気圧で1倍に相当する体積の窒素をオープンベントより吹き込んだ。両オープンベントの間にノズルを設け、ドデシルベンゼンスルホン酸の10%溶液を、ドデシルベンゼンスルホン酸がポリオキシメチレンモノフェニルエーテルに対して0.5%となるように添加した。発生する水蒸気と吹き込んだ窒素を他方のオープンベントより排出させた。

【0056】その後、押出機に備え付けられた真空ベント孔から20Paの圧力で減圧させた。滞留時間は15分、回転数は200rpmであった。反応後、ポリマーはストランド状に押し出され、水冷バスで固化された

後、チップカッターでチップ化された。

【0057】得られた組成物の極限粘度は0.70であった。カラーL値は77と白度に優れ、アクロレイン含有量は5ppmであった。メチレンテレフタレート環状オリゴマーは0.22wt%であった。またDSCでポリオキシアルキレン系ポリエーテルの熱分解に由来する発熱ピークを評価したところ、誘導発熱時間が200分と良好な耐酸化性を示した。

【0058】得られたチップを140℃で6時間乾燥した後、260℃、紡糸速度2000m/minで熔融紡糸を行い、55℃で予備加熱し、160℃で熱セットしながら延伸し、83dtex/36フィラメントの繊維を得た。得られた繊維は強度2.8cN/dtex、引っ張り伸度60%、乾熱収縮率15%でソフトな感触であった。150℃、10分の乾熱処理後の強度保持率は95%、伸度保持率120%であった。摩擦帯電率は1.3kVであった。防汚性を評価した結果、 $\Delta E^*=10.3$ であった。また、1週間連続で紡糸を続けた際の断糸率も0回で良好であった。結果を表1に示す。

【0059】[実施例2]ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとして平均分子量2500のポリエチレングリコールを10重量%共重合させたIV=0.40のポリトリメチレンテレフタレートをを用いた以外は実施例1を繰り返した。結果を表1に示す。得られた組成物は、摩擦帯電率、防汚性、収縮率、白度にも優れるものであった。

【0060】[実施例3]ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとして平均分子量2500のポリオキシエチレンモノフェニルエーテルを10重量%共重合させたポリエチレンテレフタレートをを用いた以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。得られた組成物は、摩擦帯電率、防汚性、収縮率、白度にも優れるものであった。

【0061】[実施例4]ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとして平均分子量2500のポリオキシエチレンモノナトリウムスルホフェニルエーテルを10重量%共重合させたIVが0.3ポリブチレンテレフタレートをを用いた以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。得られた組成物は、摩擦帯電率、防汚性、収縮率、白度にも優れるものであった。

【0062】[実施例5]ポリオキシアルキレン系ポリエーテルとして平均分子量2500のポリオキシエチレンモノフェニルエーテルを10重量%共重合させたIVが0.3ポリエチレンナフタレートをを用いた以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。得られた組成物は、摩擦帯電率、防汚性、収縮率、白度にも優れるものであった。

【0063】[比較例1]テレフタル酸ジメチルを188部、1,3-プロパンジオールを175部、分子量5000のポリエチレングリコールを10.0部、ドデシ

ルベンゼンスルホン酸を1.0部、チタンテトラブトキシドを14部、酢酸リチウム2水和塩3部混合し、220℃でエステル交換反応を終了させ、その後、260℃まで温度を上げながら、0.2torrの減圧下、重合時間180分で極限粘度0.7のポリエステル組成物を得た。また、ポリマーのカラーL値は68、環状オリゴ

マー含量は0.60%であり、若干黄色みを帯びていた。また、アクロレインの含有量は55ppmであった。組成物を評価した結果、制電性は不十分であった。

【0064】

【表1】

	ポリエステル	共重合ポリエステル			スルホン酸化合物	
	種類	ポリエステル種類	ポリオキシアルキレン系 ポリエーテルの種類	共重合量 (%)	種類	量 (%対エーテル化合物)
実施例1	PTT	PTT	M-PEG	5	DBS	0.5
実施例2	PTT	PTT	PEG	5	DBS	0.5
実施例3	PTT	PET	M-PEG	5	DBS	0.5
実施例4	PTT	PBT	MS-PEG	5	DBS	0.5
実施例5	PTT	PEN	M-PEG	5	DBS	0.5
比較例1	PTT	-	PEG	5	-	-

PTT：ポリトリメチレンテレフタレート

PET：ポリエチレンテレフタレート

PEN：ポリエチレンナフタレート

M-PEG：ポリオキシエチレンモノフェニルエーテル

PEG：ポリエチレングリコール

MS-PEG：ポリオキシエチレンモノナトリウムスルホフェニルエーテル

DBS：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0065】

【表2】

	組成物 IV	アクロレイン 含有量	カラーL	環状 オリゴマー	誘導発熱 時間	摩擦 荷電圧	防汚性 ΔE*
	-	(ppm)	-	(%)	(分)	(kV)	
実施例1	0.70	5	77	0.22	200	1.3	10.3
実施例2	0.69	7	76	0.23	210	1.4	10.1
実施例3	0.65	9	78	0.25	230	1.3	9.9
実施例4	0.63	8	76	0.23	205	1.3	10.5
実施例5	0.66	7	77	0.20	200	1.4	10.9
比較例1	0.70	55	68	0.60	30	1.8	16.6

【0066】

【表3】

	引張強度 (cN/dtex)	引張伸び (%)	乾熱収縮率	乾熱処理後		断糸率 (回/4日)
				強度保持率 (%)	伸び保持率	
実施例1	2.8	60	15	95	120	0
実施例2	3.0	60	17	93	125	0
実施例3	2.9	63	20	93	127	0
実施例4	2.8	58	18	95	125	0
実施例5	2.8	63	19	92	124	0
比較例1	2.7	60	15	85	140	2

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、良好な色相を示すとともに優れた制電性、防汚性を有するポリトリメチレンテ

レフタレートを提供することができ、さらに分解物であるアクロレインや環状オリゴマー含有量も少ないため、製糸性に優れ、作業環境も大幅に改善された改質ポリエ

ステル組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// B29K 67:00

識別記号

F I
B29K 67:00

ターミナル (参考)